

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 17242

(54)

Extraction sélective des ions yttrium.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 01 F 17/00.**

(22)

Date de dépôt 6 juin 1977, à 15 h 44 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 11 juin 1976,
n. 68.332/1976 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 1 du 6-1-1978.

(71)

Déposant : Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Yukinori Minagawa, Tsugio Kaneko, Fumikazu Yajima, Kunihiro Yamaguchi
et Toshihiro Yoshitomi.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Malémont, 42, avenue du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention concerne une extraction sélective des ions yttrium.

On a largement utilisé les composés d'yttrium (Y ; numéro atomique 39) en tant que matière première de substance fluorescente rouge pour la TV couleur. On a également beaucoup utilisé les composés d'yttrium dans d'autres domaines électroniques par exemple comme additifs pour des lentilles optiques, et les composés d'yttrium deviennent une substance importante comme source industrielle.

On sait faire comme extraction sélective des ions yttrium d'une solution aqueuse contenant des ions yttrium et d'autres ions de terres rares, la séparation des ions yttrium par extraction sélective avec un réactif d'extraction, à savoir une ester phosphorique.

Selon un procédé classique, on peut séparer les ions yttrium des ions de terres rares légers tels que La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, etc. Mais on ne peut pas obtenir un résultat satisfaisant pour séparer les ions yttrium des ions de terres rares lourds (numéro atomique de 64 à 71).

Le procédé d'échange d'ions pour extraire sélectivement les ions yttrium en faisant passer une solution aqueuse contenant des ions yttrium et les ions de terres rares lourds à travers une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions, a été largement utilisé pour séparer les ions yttrium des ions de terres rares lourds.

Mais, dans le procédé d'échange d'ions, on doit utiliser une solution aqueuse diluée ayant une faible concentration et ainsi la concentration de la solution aqueuse purifiée contenant les ions yttrium est faible et il est nécessaire d'utiliser un grand appareil et une importante source de chaleur pour concentrer la solution aqueuse, et en outre, le débit de l'éluent passant dans la colonne de résine échangeuse d'ions est faible. En conséquence, le productivité est faible.

On sait également séparer les ions yttrium des ions de terres rares lourds par le procédé d'extraction sélective des ions yttrium en utilisant un liquide échangeur de cations et un liquide échangeur d'anions en présence d'un nitrate (brevet U.S. 3 575 687) ou le procédé d'extraction sélective des ions yttrium avec un réactif d'extraction de composé d'ammonium quaternaire en présence d'ions thiocyanate (Publication du brevet japonais n° 4328/1970 et publication du brevet japonais non examiné n° 103815/1974).

Mais ces procédés n'ont pas été satisfaisants.

Dans le premier procédé, le facteur de séparation des ions yttrium des ions de terres rares lourds est faible, soit d'environ 2 à 3, et pour obtenir un composé d'yttrium de pureté élevée, plusieurs dizaines d'étapes d'extraction sont nécessaires.

Dans le dernier procédé, les ions thiocyanates se décomposent facilement et le produit décomposé peut précipiter ou au cours de l'opération d'extraction du HCN peut se former. En conséquence, le contrôle de l'opération n'est pas facile et pour obtenir un composé d'yttrium de pureté élevée, plusieurs dizaines d'étapes d'extraction sont nécessaires.

Un objet de la présente invention est de mettre au point une nouvelle extraction sélective des ions yttrium, des ions de terres rares lourds (numéro atomique de 64 à 71) par un procédé simple de grande efficacité.

On a atteint cet objet et autres selon la présente invention, en mettant en contact un ester de l'acide phosphorique tel que l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (désigné ci-après D2EHPA) avec une solution aqueuse contenant l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (désigné ci-après DTPA), des ions yttrium et un ou plusieurs ions de terres rares (numéro atomique de 64 à 71) tels que des ions de gadolinium (Gd : 64) ; terbium (Tb : 65) ; dysprosium (Dy : 66) ; holmium (Ho : 67) ; erbium (Er : 68) ; thulium (Tm : 69) ; Ytterbium (Yb : 70) ; ou lutetium (Lu : 71).

Quand on sépare les ions yttrium d'un mélange d'ions yttrium et d'ions de terres rares lourds et légers, les ions de terres rares légers qui sont facilement séparés, sont d'abord séparés par le procédé conventionnel. Par exemple, on traite une solution aqueuse contenant divers ions de terres rares avec un ester de l'acide phosphorique, par exemple D2EHPA, qui est dilué avec un diluant organique pour extraire les ions de terres rares lourds et laisser les ions de terres rares légers dans la phase aqueuse.

On peut traiter par l'extraction sélective selon la présente invention, le solvant organique contenant les ions yttrium et les ions de terres rares lourds (numéro atomique de 64 à 71) ou la solution aqueuse contenant les ions yttrium et les ions de terres rares lourds qui sont obtenus par ledit traitement.

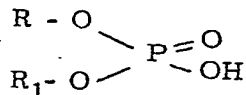
Le mélange utilisé dans la présente invention est un mélange d'ions yttrium et d'au moins un des ions de terres rares lourds (numéro atomique de 64 à 71). L'extraction sélective selon la présente invention est plus particulièrement préférable pour séparer les ions yttrium des ions de terres rares (numéro atomique de 66 à 71 de Dy à Lu).

La concentration de tous les ions yttrium et ions de terres rares lourds dans la solution aqueuse utilisée dans l'extraction sélective selon la présente invention dépend du pourcentage d'extraction et du temps d'extraction, et elle se situe généralement dans un domaine de 0,005 à 2 mole/litre, plus particulièrement de 0,05 à 0,5 mole/litre en tant qu'ions Y et autres ions de terres rares.

Au cours de la séparation selon la présente invention, on traite la solution aqueuse contenant des ions yttrium et les ions de terres rares lourds

avec un ester de l'acide phosphorique ou une solution de l'ester de l'acide phosphorique diluée avec un diluant organique convenable pour extraire sélectivement les ions yttrium dans la phase organique et laisser les ions de terres rares lourds (numéro atomique de 64 à 71) dans la phase aqueuse en présence de DTPA.

Les esters de l'acide phosphorique utilisés dans la présente invention répondent à la formule



dans laquelle R représente un groupe hydrocarbure aliphatique en $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ ou un groupe aryle et R_1 représente un groupe hydrocarbure aliphatique en $\text{C}_4\text{-C}_{18}$, un groupe aryle ou un atome d'hydrogène.

Parmi eux, l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est facilement disponible. Des esters de l'acide phosphorique convenables comprennent l'acide dibutyl phosphorique, l'acide monoocetyl phosphorique, l'acide monodécyl phosphorique, l'acide octylphényl phosphorique, etc. La quantité d'ester de l'acide phosphorique est généralement plus que l'équivalent, de préférence 1,5 à 3 équivalents du total des ions Y et des autres ions de terres rares (mesurée par titration avec du xylénol-orange).

Quand la quantité de l'ester de l'acide phosphorique est plus faible, il se produit une gélification dans la phase organique après l'extraction, ce qui empêche la séparation de la phase. On utilise de préférence l'ester de l'acide phosphorique avec un diluant organique à cause de la diminution de la viscosité et de l'amélioration de l'extraction.

Des diluants organiques convenables comprennent des diluants aliphatiques tels que le kérosène, l'hexane, l'octane, le décane, l'hexanol, l'octanol, l'éther butylique et l'éther isopropylique et des diluants aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène et le nitrobenzène. On peut également utiliser efficacement un mélange de diluants. Il est préférable d'utiliser un hydrocarbure aliphatique en $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ ou un alcool aliphatique en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ du point de vue de la rapidité d'extraction. Il est également préférable d'utiliser l'éthylbenzène, un solvant du type TOA-kérosène, un solvant du type TOA-toluène, un solvant du type TBP-kérosène, et un solvant du type TBP-toluène, dans lesquels TOA signifie trioctylamine et TBP signifie tributylphosphate, cela du point de vue de l'efficacité de l'extraction.

Il est préférable de choisir la quantité du diluant organique pour avoir 0,1 à 1,5 mole/litre, de préférence 0,2 à 1,0 mole/litre de concentration

d'ester de l'acide phosphorique, et cela du point de vue du fonctionnement de l'extraction.

Quand on combine TOA ou TBP avec le kérosène ou le toluène, on prépare le diluant organique de la manière suivante.

Quand on utilise la TOA, on ajoute TOA dans une proportion en volume 0,1 à 2,0 fois celle de D2EHPA dans le diluant, puis on ajoute pour la dilution le kérosène ou le toluène pour obtenir 0,1 à 1,5 mole/litre, de préférence 0,2 à 1,0 mole/litre en concentration de D2EHPA.

Par ailleurs, quand on utilise TBP, on ajoute le TBP avec une proportion en volume de 0,5 à 4,0 fois celle de D2EHPA dans le diluant, puis on ajoute pour la dilution le kérosène ou le toluène pour obtenir 0,1 à 1,5 mole/litre, de préférence 0,2 à 1,0 mole/litre de D2EHPA.

D'autre part, la quantité de DTPA est généralement supérieure à l'équivalent en ions de terres rares lourds (numéro atomique de 64 à 71) et elle est de préférence de 0,4 à 1,5 fois celle de l'équivalent du total des ions Y et des ions de terres rares lourds. Il vaut mieux ajuster le pH de la solution aqueuse contenant les ions yttrium, les ions de terres rares lourds et DTPA à une valeur supérieure à 1,5, particulièrement d'environ 6 à 9, cela du point de vue industriel.

Quand le pH de la solution aqueuse est inférieur à 1,5, on ne peut pas obtenir un résultat de l'extraction sélective satisfaisant.

Le traitement d'une solution aqueuse contenant des ions yttrium et des ions erbium selon la présente invention sera illustré en détail.

On utilise une solution aqueuse contenant 0,45 mole/litre de YCl_3 , 0,05 mole/litre de $ErCl_3$ et 0,55 mole/litre de DTPA, en ajustant le pH à 8,6 avec de l'ammoniaque, comme solution d'alimentation. On traite la solution d'alimentation avec 1 mole/litre de D2EHPA dilué avec le kérosène comme réactif d'extraction, dans un rapport de 1 : 3,5 en volume de la phase aqueuse par rapport à la phase organique, pour extraire les ions Y des ions Er. La relation entre le temps d'extraction et le pourcentage d'extraction est indiquée à la figure 1. Le pourcentage d'extraction des ions Y et des ions Er en ordonnée augmente en fonction de l'augmentation du temps d'extraction en abscisse. Mais la vitesse d'extraction des ions Y est beaucoup plus rapide que la vitesse d'extraction des ions Er, et ainsi les ions Y sont concentrés dans la phase organique tandis que les ions Er sont concentrés dans la phase aqueuse.

Par rapport aux ions de terres rares lourds tels que les ions Dy, Ho et Yb, la vitesse d'extraction des ions Y est beaucoup plus rapide que pour les ions de terres rares lourds comme pour les ions Er.

Comme résultat, la relation entre le pourcentage d'extraction des ions Y (abscisse) et le pourcentage d'extraction des ions de terres rares lourds

(ordonnée) est indiquée dans la figure 2.

Comme cela ressort clairement de la figure 2, lorsque le pourcentage d'extraction des ions Y est de 80 %, seulement environ 30 % des ions Dy, Ho, et Er et environ 20 % des ions Yb sont extraits.

5 La vitesse d'extraction des ions Y et des ions de terres rares varie en fonction du pH de la solution d'alimentation, de la concentration des ions Y et des autres ions de terres rares, de la quantité de DTPA, et de la formule et de la quantité du réactif d'extraction. Mais, la relation entre le pourcentage d'extraction des ions Y et le pourcentage d'extraction des ions de terres
10 rares lourds (numéro atomique 64 à 71) indiquée dans la figure 2 n'est pas affectée par ces facteurs.

Le procédé d'obtention d'un composé de Y ayant une pureté élevée à partir de Y_2O_3 brut contenant divers autres ions de terres rares lourds et légers en tant qu'impuretés sera illustré en détail.

15 On dissout dans un acide tel que HCl, HNO_3 ou H_2SO_4 , Y_2O_3 brut (Y_2O_3 : 60 %) pour préparer une solution aqueuse. On extrait les ions Y et les ions de terres rares lourds (Dy et les éléments supérieurs) dans une phase organique par un procédé conventionnel en utilisant l'ester de l'acide phosphorique et les ions de terres rares légers (Tb et les éléments inférieurs) restent
20 dans la phase aqueuse. On extrait à nouveau les ions Y et les ions de terres rares lourds dans la phase organique avec une solution aqueuse d'un acide tel que HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , etc.

On ajoute DTPA et une base à la solution aqueuse contenant l'acide, les ions Y et les ions de terres rares lourds pour l'ajuster à un pH convenable, puis on traite la solution aqueuse avec un ester de l'acide phosphorique pendant
25 un temps convenable pour extraire sélectivement les ions Y dans la phase organique et laisser les ions de terres rares lourds (Dy ou les éléments supérieurs) dans la phase aqueuse.

On extrait à nouveau les ions Y dans la phase organique avec un acide tel que HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , etc. et ensuite on traite également la solution
30 aqueuse avec le réactif d'extraction pour extraire les ions Y. Ainsi, l'opération d'extraction sélective est répétée 7 à 8 fois pour obtenir les ions Y avec une pureté supérieure à 99,9 %.

Avec la purification des ions Y selon la présente invention, on obtient
35 un composé Y de grande pureté par l'extraction sélective des ions Y des ions de terres rares lourds avec un réactif d'extraction (ester d'acide phosphorique) avec moins d'opérations d'extraction qu'avec les procédés classiques.

Exemple 1

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse contenant 0,05 mole/litre de YCl_3 , 0,05 mole/litre de $DyCl_3$ et 0,08 mole/litre de DTPA en ajustant le pH à 7,2. On extrait 100 ml de la solution d'alimentation avec 100 ml de kérosène contenant une mole par litre de D2EHPA pendant 5 minutes et ainsi dans la phase organique on extrait 80,3 % de composé Y mais on extrait seulement 24,5 % de composé Dy.

Exemple 2

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse contenant 0,05 mole/litre de $Y(NO_3)_3$, 0,05 mole/litre de $Er(NO_3)_3$, et 0,1 mole/litre de DTPA en ajustant le pH à 7,0. On extrait 100 ml de la solution d'alimentation avec 100 ml de kérosène contenant 1 mole/litre de D2EHPA pendant 20 minutes et ainsi dans la phase organique on extrait 84,4 % de composé Y mais on extrait seulement 30,9 % de composé Er.

Exemple 3

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse contenant 0,05 mole/litre de YCl_3 , 0,05 mole/litre de $GdCl_3$ et 0,11 mole/litre de DTPA en ajustant le pH à 8,6. On extrait 100 ml de la solution d'alimentation avec 100 ml de kérosène contenant une mole par litre de D2EHPA pendant 15 minutes et ainsi dans la phase organique on extrait 63 % de composé Y mais on extrait seulement 40 % de composé Gd.

Exemple 4

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse préparée en dissolvant dans HCl à une concentration de 0,25 mole/litre du Y_2O_3 brut qui contient d'autres éléments de terres rares en tant qu'impuretés comme cela est indiqué dans le tableau 1 et en ajustant le pH à 0,2. On effectue une extraction de la solution d'alimentation avec du kérosène contenant 1,0 mole/litre de D2EHPA dans un rapport 1 : 1 en volume de la solution d'alimentation par rapport au solvant pour obtenir le mélange des composés Y et des composés de terres rares lourds.

On utilise le mélange comme produit de départ pour extraire les ions Y des ions de terres rares lourds. On indique dans le tableau 2 les teneurs de composés de terre rare lourds.

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse contenant 0,1 mole/litre de Y_2O_3 brut du mélange des ions Y et des ions d'autres terres rares et 0,11 mole/litre de DTPA en ajustant le pH à 8,6. On extrait 100 ml de la solution d'alimentation avec 100 ml de kérosène contenant une mole par litre de D2EHPA pendant 10 minutes. On répète l'extraction 7 fois et ainsi les teneurs des composés de terres rares lourds peuvent être diminués comme cela est indiqué dans le tableau 2.

TABLEAU 1

Teneurs des impuretés constituées de composés de terres rares dans Y_2O_3 brut :

Poids (%)			
La_2O_3	3,0	Dy_2O_3	9,0
Ce_2O_3	4,0	Ho_2O_3	3,0
Pr_6O_{11}	0,5	Er_2O_3	6,0
Nd_2O_3	2,0	Tm_2O_3	0,5
Sm_2O_3	1,5	Yb_2O_3	5,0
Gd_2O_3	4,0	Lu_2O_3	0,5
Tb_4O_7	1,0		

TABLEAU 2

Teneurs des impuretés constituées des éléments de terres rares avant et après extraction :

Teneur avant extraction			Teneur après extraction pendant 7 fois	
Dy_2O_3	6,4	poids %/ Y_2O_3	100	ppm/ Y_2O_3
Ho_2O_3	3,2	"	< 20	"
Er_2O_3	7,8	"	100	"
Tm_2O_3	0,9	"	< 20	"
Yb_2O_3	9,6	"	30	"
Lu_2O_3	1,0	"	< 20	"

Exemple 5

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse contenant 0,05 mole/litre de YCl_3 , 0,05 mole/litre de $ErCl_3$ et 0,11 mole /litre de DTPA en ajustant le pH à 3,3 avec une solution tampon $HCl-CH_3COONH_4$ (0,5 mole/litre de CH_3COONH_4).

On extrait 100 ml de la solution d'alimentation avec 100 ml de décane contenant 0,5 mole/litre de D2EHPA pendant 5 minutes et 15 minutes respectivement.

Le pourcentage d'extraction de tous les composés et les teneurs des composés Y et Er dans la phase organique à chaque temps d'extraction de 5 ou 15 minutes sont indiqués dans la figure 3.

Exemple 6

On extrait 100 ml de la solution d'alimentation de l'exemple 5 avec

100 ml de n-hexanol contenant 0,5 mole/litre de D2EHPA pendant 5 minutes, 30 minutes, et 90 minutes respectivement. Le pourcentage d'extraction de tous les composés et les teneurs des composés Y et Er dans la phase organique à chaque temps d'extraction sont indiqués dans la figure 4.

Exemple 7

On utilise comme solution d'alimentation une solution aqueuse contenant 0,05 mole/litre de YCl_3 , 0,05 mole/litre de $ErCl_3$ et 0,11 mole/litre de DTPA en ajustant le pH à 3,3. On extrait 100 ml de la solution d'alimentation avec 100 ml d'éthylbenzène contenant 0,5 mole/litre de D2EHPA pendant 5 minutes, 30 minutes et 90 minutes respectivement.

Les extractabilités de tous les composés et les teneurs de Y (mole %) dans la phase organique sont indiquées dans la figure 5. Le pourcentage d'extraction du total des composés au temps d'extraction de 5 minutes, 30 minutes et 90 minutes sont respectivement 10,3 %, 30,1 % et 42,5 % tandis que les teneurs du composé Y dans la phase organique au temps d'extraction de 5 minutes, 30 minutes et 90 minutes sont respectivement 80,3 %, 78,4 % et 76,5 %.

Exemple 8

On extrait 100 ml de la solution d'alimentation de l'exemple 7 avec 100 ml d'un mélange de kérosène et de trioctylamine contenant 0,5 mole/litre de D2EHPA (1/2 en volume de trioctylamine par rapport à D2EHPA) pendant 5 minutes, 30 minutes et 90 minutes respectivement.

Le pourcentage d'extraction du total des composés et les teneurs du composé Y (mole %) dans la phase organique sont respectivement 4,3 % (81,4 mole %), 19,1 % (80,0 mole %) et 33,2 % (78,3 mole %) (Voir figure 5).

REVENDICATIONS

1. Extraction sélective des ions yttrium caractérisée en ce qu'elle comprend la mise en contact d'un ester de l'acide phosphorique avec une solution aqueuse contenant de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique des ions Yttrium et un ou plusieurs ions de terres rares (numéro atomique de 64 à 71).

2. Extraction sélective des ions yttrium selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester de l'acide phosphorique et l'ester di-(2 éthyl-hexyl) phosphorique utilisé en dilution avec un solvant organique choisi dans le groupe comprenant les hydrocarbures aliphatiques en C_{10} - C_{14} et les alcools aliphatiques en C_6 - C_{10} .

3. Extraction sélective des ions yttrium selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester de l'acide phosphorique est l'ester di-(2-éthyl-hexyl) phosphorique utilisé en dilution avec un solvant organique choisi dans le groupe comprenant l'éthylbenzène, un mélange de trioctylamine-kérosène, un mélange de trioctylaminetoluène, un mélange de tributyl phosphate-kérosène et un mélange de tributylphosphate-toluène.

FIG. 1

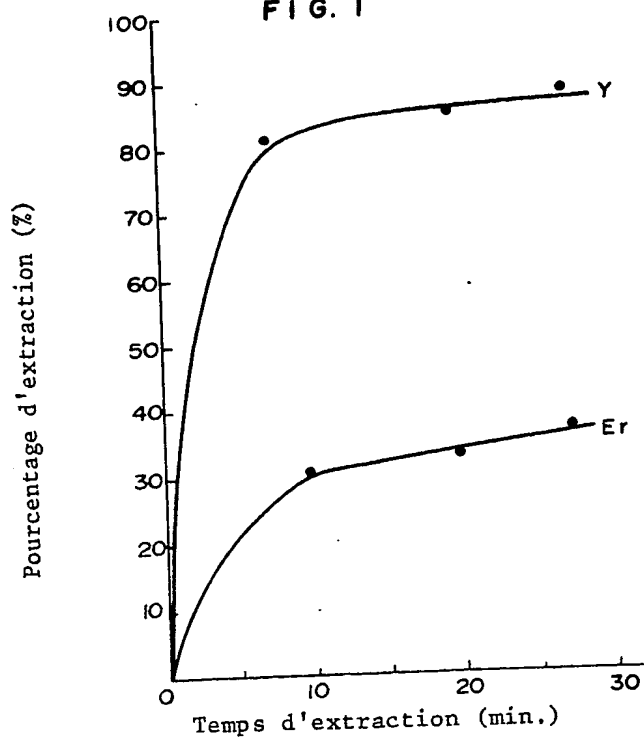
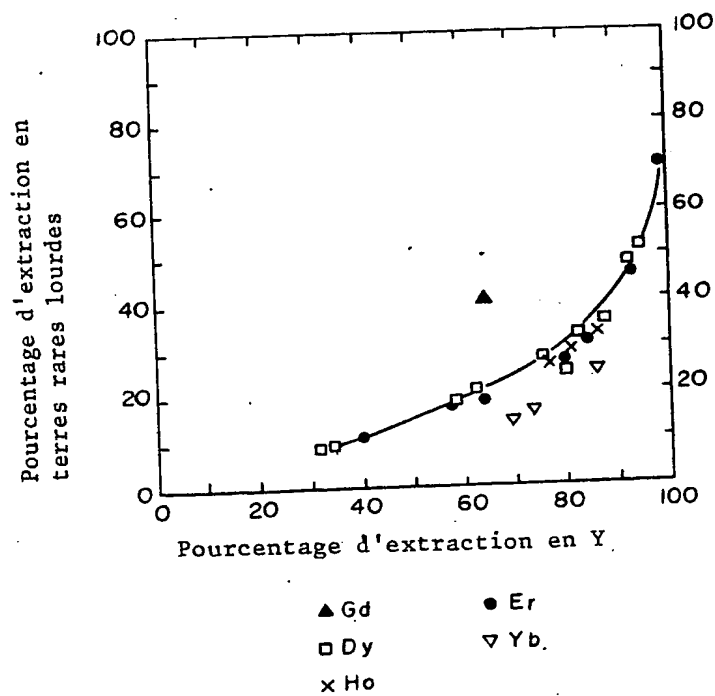
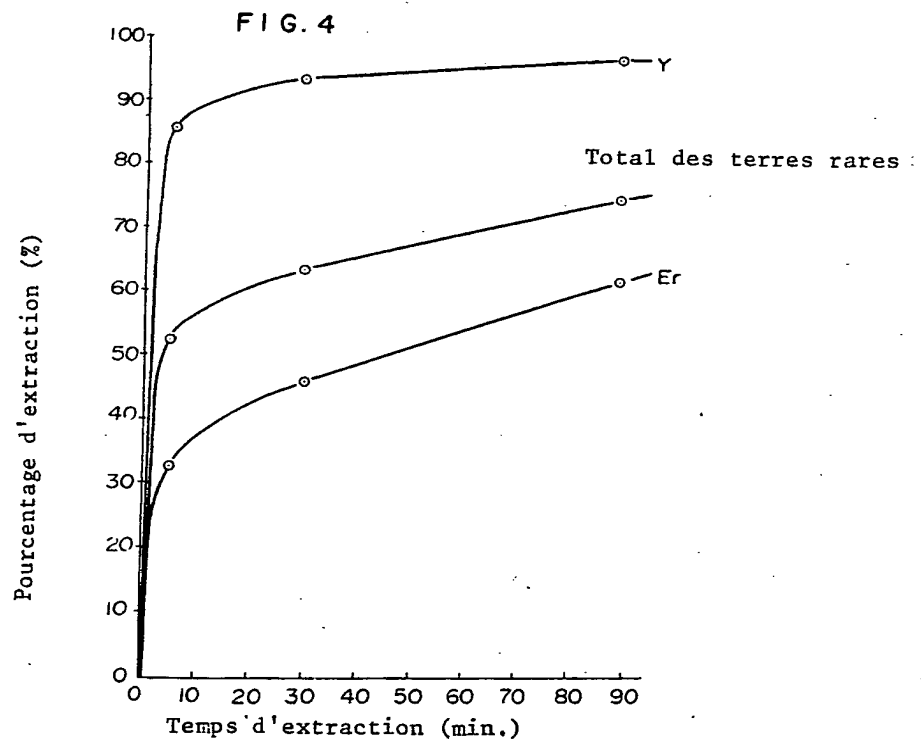
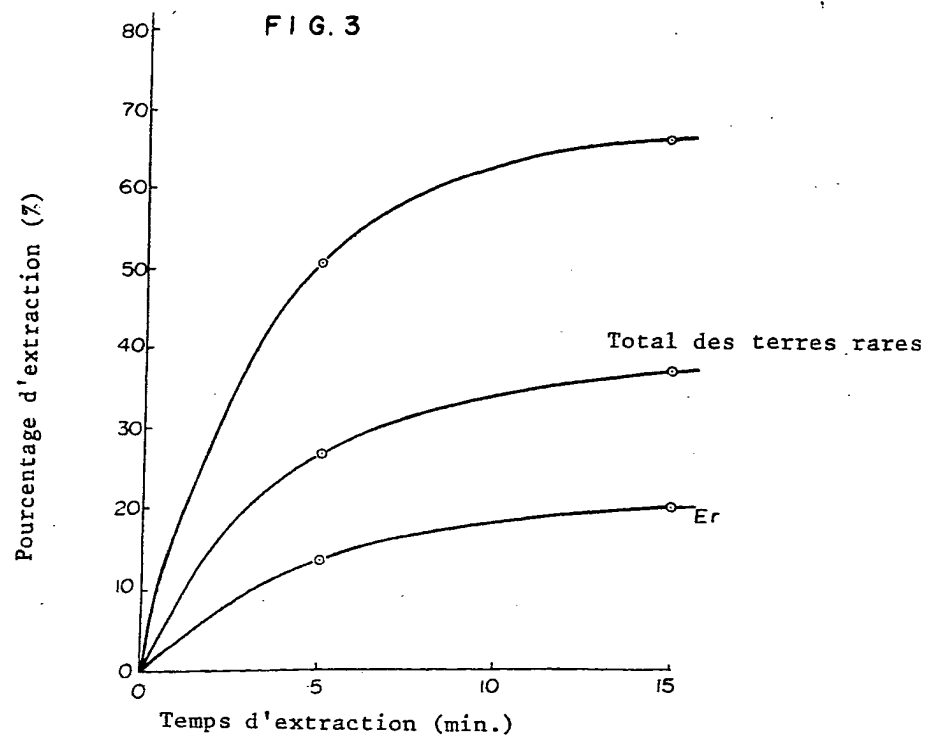
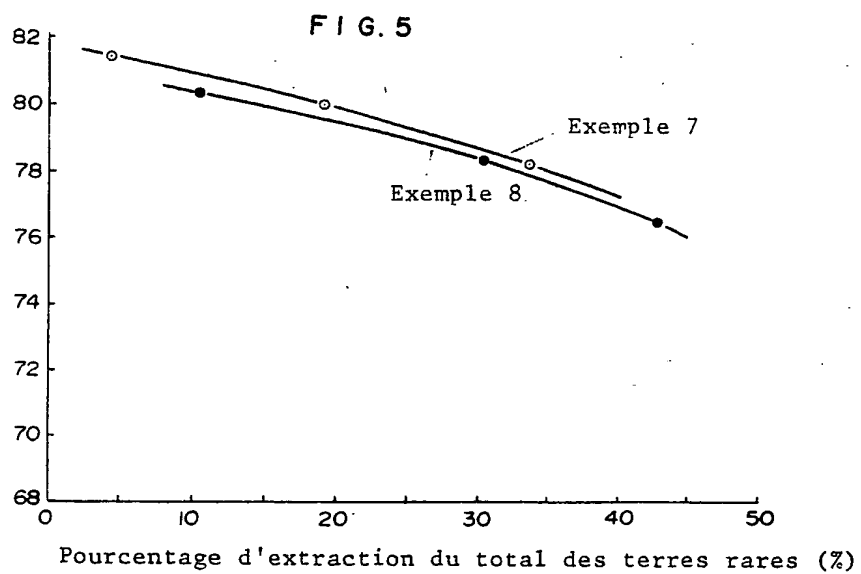


FIG. 2





Teneur de composé Y (mole %) dans la
phase organique



THIS PAGE BLANK (USPTO)